

⑭ 日本國特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-21604

⑤Int. Cl.³
B 01 D 13/00

識別記号
102

庁内整理番号
7433-4D

公開 昭和56年(1981)2月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

昭54-95086

學明者 蔡原德

出 廟 昭54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

發行者 植村忠康

人 應 出 國

大津市臨山一丁目1番1号東レ
株式会社遊智事業場内

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

發明者 春官紀昀

45 75 95

1. 張明の名義

半透性假合膜化による液体分離法

2. 養育制度の整理

多孔性天井体膜上に疎脂質としてアルファリノールアルコールを主成分とする脂質複合体からなる通気性膜を設けた複合膜を用いて試体を分離するに際して、被処理液膜に選択阻壁、高度阻壁および多孔性阻壁膜カスならびに基金局イオンの創制剤を添加することを取特とする中道性複合膜による分離を可能とする。

3. 取明之新証を認明

本発明は特定の半透性膜を用いて逆浸透法により被処理液を液相分離する方法に関する。

る近接遊説としては、非零セルロース紙に代表されるロブ(Low)紙とポリセルハン、塩化セリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硫酸セルロースなどからなる支持体膜上に隣接層としてフルフルリアルームの無機質全体からなる導電支持体膜を形成(宋陽等著第326479号)。ポリマード系支持体膜上に導電ポリビニルピリジン(ピ)からなる導電層を形成する半導体積層膜(特開第52-12794号公報)などによって表される中通過の皮膜(コンポジット・メンブラン)が知られているが、電位制御の微細制御は導電セルロース系ロブ型膜からなっている。アルカリおよび強塩酸による過塩素酸を受け難く、電位による酸化性の低下がないこと、さらに支持体膜と隣接層を構成する半導体導電層の界面が極めて良好に、界面自由エネルギー

特開2003-21604(2)

などを濃縮し、その存在下重縮合して得られる架橋重合体を降離剤とする複合膜が卓越した選択的分離能を有することを見出し、先記提案した。

しかしながら、一般に海水あるいは工業用水などを溶媒と膜材とする膜分離装置において、該海水あるいは工業用水に含まれる微細物や腐蝕または貝類などが逆浸透膜に付着膜厚を阻害するための管内付着、蓄積するのを防止する必要がある。そのため、該海水または工業用水中には塩素が導入され、海水や工業用水中の微生物、藻類、貝類が死滅するトラブルを防止するのが普通である。しかし、前述フルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を降離剤とする複合膜によつて培養含有細胞培養液を長期間に亘つて処理すると、その卓越した選択的分離能が低下してくるという工場の問題があった。

本発明者らはこの技術的課題にもとづくフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を降離剤とする半透性複合膜（以下、 F A 系複合膜という）の膜性能の低下について調査検討を行なつた

- 3 -

結果、該 F A 系複合膜の選択的分離能を低下させることなく、工業的に逆浸透分離膜として使用し得る本発明を見出したものである。

すなわち、本発明の目的は F A 系複合膜の卓越した選択的分離能を長期に亘つて、実質的に低下させることなく、逆浸透膜度を膜体分離する手段を提供することである。他の目的は F A 系複合膜を逆浸透膜とする膜体分離において、特に付着阻害や膜損を抑制を必要とせず、大規模な膜分離手段として容易に実施できる膜体分離膜を提供することである。

このような本発明の目的は前記特許請求の範囲に記載した発明によつて、さらに具体的に以下に詳述する方法によつて工業的に容易に達成することができ、

本発明に用いられる逆浸透膜は F A 系複合膜であり、具体的には前記米国特許第5,926,798号明細書に記載されているポリメルホン、遊離化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、遊離セルロースなど、好ましくは、ポリメルホンからなる膜体

- 4 -

膜上にフルフリルアルコールと腐蝕などの酸塩基を含む水溶液を流通して加熱重合せしめ、フルフリルアルコールの架橋重合体からなる降離剤を形成せしめた複合膜、フルフリルアルコールとイソナフチル酸、イソレトール、ソルビトールなどの多価アルコールをらびに阻害からなる反応成分を含む溶液を支持体膜上に塗布し、加熱重合せしめて得られる複合膜を挙げることができる。特に本発明に用いる F A 系複合膜として本発明者らが先に提案した特開2003-14046号明細書に記載の反応成分が好ましい。すなわち、

・次の一般式Aで示される化合物



またはグリニール基を有する炭素数2～5の有機物である]

・前記Aの化合物の分子間重合物

・前記Aの化合物と炭素数2～3のエポキシ化合物、炭素数2～8の多価アルコール、ポリニテンオキサイドまたはカルムアルゲリドから選ばれる少なくとも1種との混合物
前記Aの分子間重合物と炭素数2～8の多価アルコール、炭素数2～17の多価カルボン酸、フルフリルアルコールおよびトリアビドコフルフリルアルコールから選ばれる少なくとも1種との混合物

前記Aの化合物の具体例としては、1,5,3-トリス（ α -ヒドロキシエチル）イソナフチル（以下、HEB10と略す）、ビス（2-ヒドロキ

特開2004-21604 (3)

THFICを用いた場合には、THFICに少量の水を加え加熱してペースト状にし、微細滴として溶液に加え、140℃で10分間加熱後減圧下で生成液を含む原料の水を除去することにより、THFICの分子間結合物が得られる。

出発原料の1つであるエポキシ化合物の具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、また多価アルコールの具体例としてはエタレングリコール、グリセリン、ソルビトール、インソールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、シロウ酸、マレイン酸、1,2,4,4-ベンゼンエトラカルボン酸、ブタンエトラカルボン酸などの水溶性のものが用いられる。

添加剤としては、阻燃剤が好ましいが、その具体例はスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸、塩酸等も使用できる。炭化成分と炭酸塩との重量比は、その割合せにより適宜なことが好ましいが、前記の化合物のみを用いた場合には20:1、他の炭化成分を

- 7 -

用いた場合には1:50-1:100程度とするのが良い。

炭素には前記の反応成分、酸触媒、水もしくは水溶性有機溶媒の他に、支持体を劣化させない溶媒（ポリスルホン支持体の場合には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等）が加えられてもよく、また支持体強度の増強を向上させて重量を均一に付着させるために界面活性剤（例えばアモニウム界面活性剤、ノニオン界面活性剤）などが加えられてもよい。

本発明の特徴はこのようなスルホンアルコールを生成分とする炭素化合物からなる導電性導熱性として設けた半導体装置の形成した導電的導熱性塗膜を同時に且つて保持するため、粉末や工業用水などの製造過程で生成した溶媒、重金属汚染および/または無機酸ガスおよび重金属イオン汚染物を除去するものである。

ここで、無機酸塩としては、例えば重硫酸アトリウム、重硫酸カリウム、重硫酸カルシウムなどを例示することができ、また重硫酸塩としては

- 8 -

重硫酸ナトリウム、重硫酸カリウム、重硫酸カルシウムなどを例示することができるが、好ましくは、重硫酸ソーダ（Na₂SO₄）が良い。

また、重金属イオン汚染剤としては、鉄、銅、ニッケル、マンガンなどの重金属イオンに酸化するもの、例えば、エタレングリコール酸（EGTA）、クエン酸、酢酸、エトキシ三酢酸、1,2-ジエチレンジクロロヘキサン四酢酸、アセチルアセトン、トリエチノールアミン、オーブエチン、トリリン、エドキシリンアミン等があり、好ましくは、アミノ基とカルボン酸面を含むヤレート配位子を有するリジン、グルタミン、アスパラギン、グルタミン酸などのヒドロキゲン酸が良い。

炭素導電性への無機酸塩および/または重硫酸の添加量は、例えば、炭素導電性中に含まれる炭素、

で添加量を決定するのがよいが、通常の導電の場合には10-1000ppm、好ましくは20-500ppmの範囲量でよい。

本発明によつて、A系炭素白粉の懸濁分散液が長時間に亘つて低下せず、安定した液体分散が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、A系炭素白粉は導電導熱性中に重硫酸塩および/または重硫酸塩を添加する際に重硫酸塩を添加しなければ、導電導熱性中に炭素が含まれていなくてもその導電分散性が低下することを考えると、炭素導電性中の炭素含有率に導電性の劣化が生じると考えられる。もちろん、無機酸塩および/または重硫酸塩と重金属イオンをそれぞれ無硫酸で炭素導電性中に添加しても、A系炭素白粉の導電性の低下を避けられないが、炭素導電性

は高圧上調剤となることは明らかであり、工業的にはない。

さらに驚くべきことには、本発明においては、必ずしも担体担溶媒の存在限量に見合う量の亜硝酸塩および/または亜硝酸塩を添加しなくても亜硝酸イオンが担体に共存すれば、P-A系複合膜の機械的低下を顕著に抑制できるという点であり、したがって、亜硝酸塩および/または亜硝酸塩の添加量を可及的に少なくすることができると。

これに対して本発明によれば、

(Ⅲ) 担体率が少なくとも98%、透過水速度が少なくとも $0.05 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ という優れた選択分離能力を有するP-A系複合膜を用いて担体担溶媒を長時間分離分離しても、その初期の性能が実質的に低下しない。

(Ⅳ) 担体担溶媒にさらかれない所望の担体担溶媒および/または担体担溶媒をともに亜硝酸イオン担体膜を添加してかくため機械的長寿命分離分離過程を行えばよく、操作が簡便で、高

-11-

実施例50- 21804(4)

担体膜を必要とせず、従来の逆浸透分離システムを実質的にそのまま利用できる。

またP-A系複合膜の有用化を可能とする方法であり、その工業的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

55%の塩化ナトリウム、500 ppmのエチレンジアミン国際標準ナトリウム(EDTA), 50 ppmの亜硝酸塩ナトリウムを含む水溶液をpH 6.5に調整して、逆浸透膜の許容原水とし、循環方式で、スルホン化ポリアルファリブアルコール系逆浸透膜(水田特許 第572679号に上つて作つた)の性能を連続的に測定した。24時間後の性能は、食塩排除率93.7%, 透水率 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。測定を2000時間継続して、評価したところ、食塩排除率93.5%, 透水率 $0.29 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ とはほとんど変化しなかった。この間原水は約8日毎に新しいものと交換して、蓄積する汚れを防いだ。

-12-

比較例1

EDTAを全く加えない以外、実施例1と同じ様、同じ運転を行なった。24時間後、食塩排除率92.4%, 透水率 $0.28 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。性能は2000時間後、食塩排除率92.7%, 透水率 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ となり、食塩排除率は維持された。

実施例2

実施例1のEDTAの代わりに500 ppmの加えた原水を用いて、実施例1と同じ運転を行なった。24時間後、食塩排除率93.5%, 透水率 $0.28 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。性能は5000時間後も実質的に維持された。

比較例2

実施例1において、亜硝酸塩ナトリウムを加え

つた。

特許代理人 原レ株式会社

昭 61.9.10 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第 95088 号(特開 昭
54-21804 号, 昭和54年 2月 28 日
発行 公開特許公報 54-217 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
B01D 13/00	102	5014-40

明 細 書 中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第8頁15行目の「亜硫酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種」と補正します。
- (3) 第2頁6行目の「ポリアミド系」を「ポリアミド系として」と補正します。
- (4) 第8頁17行目の「である。」の後に次の文章を挿入します。
- 「亜硫酸ガスは水に添加すると水のpHによって亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取り除いた亜硫酸塩、重亜硫酸塩の形で添加するの

手 続 補 正 書

昭和 年 61.6.18 日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

1. 事件の表示
昭和54年特許願第95086号
2. 発明の名称
半透性複合膜による液体分離法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
名称 (315) 東レ株式会社
代表取締役社長 伊 藤 昌 典
4. 補正命令の日付 自発
5. 補正により増加する発明の数 なし
6. 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」の欄
および「発明の詳細な説明」の欄
7. 補正の内容

別 紙

特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフリアルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透性薄い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離するに際して、被処理原液に亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種ならびに重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。